

Синтез и исследование монокристаллов MAPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Заитов Минтимер Тигран Рафаэлевич

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Дулов Евгений Николаевич, к.ф.-м.н.

bigfoog@mail.ru

Известно, что на сегодняшний день некоторые металлоорганические материалы со структурой перовскита активно рассматриваются на роль материалов для фотовольтаики. Например, металлоорганические галоидные перовскиты со структурой ABX_3 (A - органический CH_3NH_3^+ (MA^+), $\text{HN} = \text{CHNH}_3^+$ (FA^+) или неорганический (Cs^+ , Rb^+) катион, B - катион металла (Pb^{2+} , Sn^{2+}), а X - галогенид-ион (Cl^- , Br^- , I^-)) могут иметь различную ширину запрещенной зоны при изменении химического состава [1]. Это позволяет выбрать оптимальный состав перовскита для достижения желаемых свойств. В недавних статьях было показано ещё одно возможное применение монокристаллов металлоорганических перовскитов MAPbI_3 и FAPbI_3 (формаидина-иодида свинца) - детекторы ионизирующего излучения, позволяющие считать частицы, и определять их энергию при комнатной температуре.[2] Наличие атомов свинца делает возможным создание детекторов малых размеров, а возможность выращивания монокристаллов и плёнок из растворов позволяет удешевить производство устройств на основе металлоорганических перовскитов. [3] В 2017 г. были исследованы смешанные перовскитные соединения $\text{MAPbBr}_3\text{-xCl}_x$, в которых авторы добивались лучшего энергетического разрешения, изменяя соотношение долей атомов брома и хлора. [4]. В настоящий момент детекторы, на основе $\text{MAPbBr}_3\text{-xCl}_x$ по своим характеристикам приближаются к сцинтилляционным детекторам, тогда как MAPbBr_3 совсем не обладает спектроскопическими характеристиками, что оставляет открытым вопрос улучшения свойств металлоорганических перовскитов путём подбора оптимального состава кристалла. Причина такого поведения требует изучения влияния дефектов на электрические свойства монокристаллов и исследования зонной структуры полупроводников. К тому же, способ образования дефектов в монокристаллах и влияние на этот процесс условий синтеза остаётся открытым.

Для описания транспортных свойств полупроводников может быть применён метод диэлектрической спектроскопии [5], позволяющий обнаружить наличие примесных уровней энергии, т.н. зарядовые ловушки. Такая информация может быть получена потому, что свободные носители заряда захватываются примесными уровнями на время, называемое характерным. Характерному времени соответствует средняя частота покидания примесных уровней (характерная или характеристическая частота), которая в больцмановском приближении выглядит как:

$$\omega \propto \exp(\Delta E / kT) \quad (1)$$

ΔE - глубина залегания уровня-ловушки [6]. При этом, задержка в появлении тока через полупроводник по отношению к приложенному напряжению подчиняется тем же закономерностям, что и поляризация атомов и молекул. Частотная зависимость эффективной комплексной диэлектрической проницаемости описывается формулой Дебая, изначально полученной для частотной зависимости поляризации диэлектриков. Важным отличием является то, что инерционность отклика в полупроводниках с примесными уровнями имеет характерную температурную зависимость, связанную с активационным законом высвобождения заряда, тогда как дипольные вклады её не имеют.

В процессе работы был проведён синтез крупных (1-7 мм) монокристаллов MAPbBr_3 , разработан способ роста монокристаллов MAPbBr_3 из раствора диметилформамида методом испарения при комнатной температуре, полученные кристаллы были исследованы методом порошковой рентгеновской дифрактометрии, спектрофотометрии. Были получены диэлектрические спектры, по температурным зависимостям которых было определено положение примесного уровня – 0.14 эВ от потолка валентной зоны, по краю зоны поглощения с помощью спектрофотометра была определена ширина запрещённой зоны $\text{MAPbBr}_3 \sim 2.2$ эВ

Список публикаций:

- [1] Eya B. et al. Transformation of PbI_2 , PbBr_2 and PbCl_2 salts into MAPbBr_3 perovskite by halide exchange as an effective method for recombination reduction [Text]// *Phys.Chem.Chem.Phys.* – 2017. – Vol. 19. – P. 10913–10921
- [2] Yakunin S., Dirin D.N., Shynkarenko Y., Morad V., Cherniukh I., Nazarenko O., Kreil D., Nauser T., Kovalenko M.V. Detection of gamma photons using solution-grown single crystals of hybrid lead halide perovskites [Text]//*Nature Photonics.* – 2016. – Vol. 10. – P. 585–589
- [3] Haoteng W., Jinsong H. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection [Text]//*Nature comm.* – 2019 – Vol. 10. – <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08981-w>
- [4] Wei, H. et al. Dopant compensation in alloyed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3\text{-xCl}_x$ perovskite single crystals for gamma-ray spectroscopy [Text] //*Nat. Mater.* – 2017 – Vol. 16. P. 826.
- [5] Jonscher, K. A. Dielectric spectroscopy of semi-insulating gallium arsenide [Text] / K.A. Jonscher, C. Pickup, S.H. Zaidi // *Semicond. Sci. Technol.* – 1985. – Vol. 1. – P. 71–92.
- [6] Bueno, P. R. Admittance and dielectric spectroscopy of polycrystalline semiconductors [Text] / P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2007. – Vol. 27. – P. 4313–4320.